

# 毛叶寄生化学成分的研究

华西医科大学(成都610041) 李良琼\* 李美蓉 杨智彪 胡晓斌

**摘要** 从毛叶寄生*Taxillus nigrans* Danser的叶中分得8种化合物,由理化性质及光谱分析鉴定,它们分别为(+)-儿茶素[(+)-catechin, I], 7-O-没食子酰-(+)-儿茶素[7-O-galloyl-(+)-catechin, II], 异槲皮甙(isoquercitrin, III), 广寄生甙(avicularin, IV), 槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-葡萄糖甙[quercetin-3-O-(6"-galloyl)- $\beta$ -D-glucoside, V], 槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-半乳糖甙[quercetin-3-O-(6"-galloyl)- $\beta$ -D-galactoside, VI], 芦丁(rutin, VII), 槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甙(quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucuronide, VIII)。

**关键词** 毛叶寄生 (+)-儿茶素 7-O-没食子酰-(+)-儿茶素 槲皮素-3-O-糖甙 槲皮素-3-O-酰化糖甙

毛叶寄生*Taxillus nigrans* Danser为桑寄生科植物,是常用中药“桑寄生”的一种[1]具有祛风湿、补肝肾、强筋骨、止血降压的功效[2]。化学成分未见报道。本文对毛叶寄生叶进行了化学成分研究,从中分得8种化合物,经理化性质及光谱分析鉴定,它们为(+)-儿茶素[(+)-catechin, I], 7-O-没食子酰-(+)-儿茶素[7-O-galloyl-(+)-catechin, II], 异槲皮甙(isoquercitrin, III), 广寄生甙(avicularin, IV), 槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-葡萄糖甙[quercetin-3-O-(6"-galloyl)- $\beta$ -D-glucoside, V], 槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-半乳糖甙[quercetin-3-O-(6"-galloyl)- $\beta$ -D-galactoside, VI], 芦丁(rutin, VII), 槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甙(quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucuronide, VIII)。均为首次从本植物中获得,其中II、III、V、VI、VIII为首次从桑寄生科植物中获得。

晶V为黄色结晶, mp 198~200°C。盐酸-镁粉及Molish反应阳性。PC  $R_f$ 值0.25(15% HAc), 0.07(H<sub>2</sub>O)。UV具典型3-O-取代黄酮醇特征,但在265nm有吸收峰,示可能有羟基苯甲酸存在,加化学位移试剂光谱值与文献[3]槲皮素-3-O-没食子酰基葡萄糖甙基本一致。 $\gamma$ IR有1698、1203cm<sup>-1</sup>酯基吸收峰。<sup>1</sup>H-NMR在 $\delta$ 7.05可见2个芳氢质子的单峰。<sup>13</sup>C-NMR在芳碳区除去槲皮素甙元信号尚可见119.3、138.6、145.6、165.7为没食子酰基的信号。FAB-MS有m/z 617(M<sup>+</sup>+H), 303(M-酰化葡萄糖基+H, 而甙元+H), 171(没食子酸+H)等离子峰。晶V温和碱水解,可检出没食子酸及槲皮素-3-O-葡萄糖甙存在。酸水解,糖液鉴定为葡萄糖。由此,推断晶V为槲皮素-3-O-(没食子酰基)-葡萄糖甙。晶V的<sup>13</sup>C-NMR与槲皮素-3-O-葡萄糖甙比较,葡萄糖C<sub>6</sub>''向低场位移2.1ppm, C<sub>5</sub>''向高场位移2.3ppm,根据酰化位移规律,判断没食子酰基应连在葡萄糖C<sub>6</sub>''位。故晶V鉴定为槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-葡萄糖甙,即文献[3]报道的tellimoside。晶V的mp、IR、UV、<sup>1</sup>H-NMR与其基本一致。

晶VI为黄色结晶, mp 214~215°C。UV、IR、<sup>1</sup>H-NMR与晶V极相似。FAB-MS m/z与晶V相同。PC  $R_f$ 值0.32(15% HAc), 0.13(H<sub>2</sub>O)。温和碱水解可检出没食子酸及

\*Address: Li Liangqiong, School of Pharmacy, West China University of Medical Sciences, Chengdu

槲皮素-3-O-半乳糖甙。酸水解, 糖液鉴定为半乳糖。 $^{13}\text{C}$ NMR有槲皮素甙元及没食子酰基信号, 糖碳信号与文献<sup>[4]</sup>槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-半乳糖甙一致, 故晶Ⅵ鉴定为槲皮素-3-O-(6"-没食子酰基)- $\beta$ -D-半乳糖甙。

### 1 仪器和试剂

熔点用电热熔点测定器测定, 未校正; 紫外光谱用Shimadzu-250型仪; 红外光谱用Nicolet FT-IR205XB型仪; 核磁共振谱用Bruker Ac-E200型仪和VarianXL-400型仪; 质谱用VarianMAT-212型仪和Finnigan MAT-450型仪; 旋光度用Perkin-Elmer241型仪; 聚酰胺为中国人民解放军八三三〇五部队701厂产品; 聚酰胺薄膜为浙江黄岩县实验厂产品; 展开剂为50%乙醇, 显色剂为1%三氯化铝乙醇液。糖液纸层析检查, 展开剂为水饱和的苯酚, 正丁醇-冰醋酸-水(4:1:5)及正丁醇-吡啶-水(6:4:3), 显色剂为苯胺-邻苯二甲酸。毛叶寄生采自四川省邛崃县火井区, 寄主为板栗树。

### 2 提取和分离

毛叶寄生叶1kg用95%乙醇回流提取, 浓缩得浸膏, 用饱和食盐水热溶, 水液依次用乙醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得到提取物A、B、C3个部分。

A部分用聚酰胺柱层析, 95%乙醇洗脱, 第1段洗脱液中得晶I, 第2段洗脱液中得晶I。

B部分用聚酰胺柱层析, 乙醇-水梯度洗脱, 从50%乙醇洗脱液的第2段及第4段得到黄色结晶, 前者用Sephadex-LH20柱层析, 甲醇洗脱得晶Ⅲ和晶Ⅳ。后者用Sephadex-LH20柱层析, 90%甲醇洗脱得晶Ⅴ和晶Ⅵ。

C部分用聚酰胺柱层析, 乙醇-水梯度洗脱, 再用含1%氨液的95%乙醇液洗脱, 从50%乙醇洗脱液中得晶Ⅶ, 从含氨的乙醇洗脱液中得黄色结晶, 用盐酸处理得晶Ⅷ。

### 3 鉴定

晶I: 为白色针晶, mp172~174℃,  $[\alpha]_D^{25} + 14.1^\circ$  (c, 0.81, 丙酮-水)。三氯化铁-铁氰化钾反应呈黑色, 香草醛-浓盐酸反应红色。TLC  $R_f$ 值、UV、IR与已知品(+)-儿茶素一致。EI-MS m/z: 290, 272, 258, 176, 163, 139, 123与文献<sup>[5]</sup>(+)-儿茶素一致。故晶I鉴定为(+)-儿茶素。

晶II: 为白色颗粒状结晶, mp162~164℃。  $[\alpha]_D^{25} + 47.5^\circ$  (c0.61, 丙酮)。显色反应与晶I相同, UV及IR与晶I相似, 但IR在1710, 1200 $\text{cm}^{-1}$ 有酯基吸收峰。EI-MS m/z: 442 ( $\text{M}^+$ ), 424, 291, 290, 272, 153, 152, 139, 123, 指示晶II为(+)-儿茶素分子上连有没食子酰基。 $^1\text{H}$ NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 4.65 (1H, d, J=8Hz, C<sub>2</sub>-H), 4.0 (1H, m, C<sub>3</sub>-H), 2.45 (1H, dd, J=8, 16Hz, C<sub>4</sub>-H), 2.80 (1H, dd, J=8, 16Hz, C<sub>4</sub>-H), 6.26 (1H, d, J=2Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.30 (1H, d, J=2Hz, C<sub>8</sub>-H), 7.25 (2H, s, galloyl), 与(+)-儿茶素比较<sup>[6]</sup>, C<sub>6</sub>-H及C<sub>8</sub>-H均移至低场, 表明没食子酰基连在A片。 $^{13}\text{C}$ -NMR (CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 28.4 (C<sub>4</sub>), 67.7 (C<sub>3</sub>), 82.4 (C<sub>2</sub>), 101.4, 103.2 (C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>), 106.1 (C<sub>4a</sub>), 110.4 (galloyl, C<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>), 114.8, 115.9 (C<sub>2</sub>', C<sub>5</sub>'), 119.9 (galloyl, C<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>'), 131.3 (C<sub>1</sub>'), 140.1 (galloyl, C<sub>4</sub>), 145.6, 145.7 (C<sub>3</sub>', C<sub>4</sub>'), 146.1 (galloyl, C<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>), 151.2 (C<sub>7</sub>), 156.4, 157.3 (C<sub>5</sub>, C<sub>8a</sub>), 166.2 (-COO)与文献<sup>[6]</sup>7-O-没食子酰-(+)-儿茶素一致。故晶II鉴定为7-O-没食子酰-(+)-儿茶素。

晶III: 为黄色针晶, mp206~208℃, 225℃固化。镁粉-盐酸反应红色, Molish反应

阳性。UV数据见表1。mp及UV与文献<sup>[7,8]</sup>异槲皮甙基本一致。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3380, 1660, 1610, 1580, 1503, 1430。酸水解, 甙元鉴定为槲皮素, 糖液PC检查为葡萄糖, 故晶Ⅲ鉴定为异槲皮甙。

表1 晶Ⅲ、V、Ⅵ、Ⅶ的UV数据

试剂	晶Ⅲ			晶V			晶Ⅵ			晶Ⅶ		
MeOH	254	295(s)	355	259(s)	265	290 358	258(s)	267	292 360	258	305(s)	360
NaOMe	270	328(s)	408	273	322	408	272	320	406	272	330(s)	405
AlCl <sub>3</sub>	272	302(s)	334(s)430	272	302(s)	434	275	302	430	268	300(s)	408
AlCl <sub>3</sub> /HCl	268	299	355(s) 401	270	300(s)	360 402 270	300(s)	360	402	267	302(s)	360 400
NaOAc	274	320(s)	378	272	314	386	274	316	382	266	320(s)	378
NaOAc/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	262	379		264	296	378	264	296	378	260	294(s)	374

晶Ⅳ: 为黄色针晶, mp206~209℃。显色反应与晶Ⅲ同。TLC R<sub>f</sub>值、UV、IR与已知品广寄生甙一致。酸水解, 甙元鉴定为槲皮素, 糖液PC检查为阿拉伯糖, 故晶Ⅳ鉴定为广寄生甙。

晶V: 为黄色针晶, mp198~200℃。显色反应与晶Ⅲ同。PCR<sub>f</sub>值0.25 (15% HAc), 0.07 (H<sub>2</sub>O)。UV数据见表1。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3267, 1698 (酯 C=O), 1655 (甙元 C=O), 1608, 1557, 1500, 1450。FAB-MS m/z: 617 (M<sup>+</sup>+H), 303 (M-没食子酰葡萄糖基+H, 即甙元+H), 171 (没食子酸+H)。<sup>1</sup>H NMR (acetone-d<sub>6</sub>)  $\delta$ : 7.72, 7.64 (2H, m, C<sub>2</sub>'-H, C<sub>6</sub>'-H), 7.05 (2H, s, galloyl, C<sub>2</sub>'''-H, C<sub>6</sub>'''-H), 6.84 (1H d, J=8Hz, C<sub>5</sub>'-H), 6.46 (1H, d, J=2Hz, C<sub>8</sub>-H), 6.26 (1H, d, J=2Hz, C<sub>6</sub>-H), 5.32 (1H, d, J=7.5Hz, C<sub>1</sub>'-H), 4.3~3.2 (糖质子+H<sub>2</sub>O)。<sup>13</sup>C NMR数据见表2。

表2 晶V、Ⅵ的<sup>13</sup>C NMR数据 (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS内标) ( $\delta$ , ppm)

碳位	V	Ⅵ	O-3-O-(6''-galloyl)- $\beta$ -D-galactoside <sup>[4]</sup>	碳位	V	Ⅵ	O-3-O-(6''-galloyl)- $\beta$ -D-galactoside <sup>[4]</sup>
2	156.7	156.5	156.5	1''	101.5	102.3	102.4
3	133.8	133.6	133.7	2''	74.3	71.3	71.2
4	177.6	177.5	177.4	3''	76.5	73.1	73.1
5	161.4	161.1	161.2	4''	69.8	68.0	68.0
6	98.9	98.9	98.8	5''	74.5	72.6	72.7
7	164.4	164.4	164.1	6''	63.4	62.4	62.3
8	93.8	93.8	93.6	1'''	119.5	119.3	119.5
9	156.7	156.5	156.3	2'''	108.3	108.3	108.0
10	104.1	104.1	104.0	3'''	145.6	145.6	145.4
1'	122.2	122.2	121.8	4'''	138.7	138.6	138.4
2'	115.5	115.4	115.2	5'''	145.6	145.6	145.4
3'	145.1	145.0	144.7	6'''	108.3	108.8	108.3
4'	146.7	148.6	148.4	7'''	165.9	165.7	165.4
5'	116.2	146.0	116.2				
6'	121.3	121.2	121.2				

碱水解: 晶V加0.05mol/L氢氧化铵的50%甲醇液, 室温放置6h, 聚酰胺薄膜层析, 甲醇-丁酮-乙酰丙酮 (10:5:1) 展开, 三氯化铁-铁氰化钾显色, 可见到与没食子酸及槲皮素

-3-O-葡萄糖甙(即异槲皮甙)  $R_f$  值一致的斑点。

酸水解: 晶 V 加 0.5 mol/L 盐酸, 加热水解 1h, a) PC, 15% HAc 展层, 三氯化铁-铁氰化钾显色, 可见到与没食子酸及槲皮素  $R_f$  值一致的斑点, b) 糖液 PC, 检查确定糖为葡萄糖。

故晶 V 鉴定为槲皮素-3-O-(6''-没食子酰基)- $\beta$ -D-葡萄糖甙。

晶 VI: 为黄色针晶, mp 214~215°C。显色反应与晶 III 同。PC  $R_f$  值 0.32 (15% HAc), 0.13 ( $H_2O$ )。UV 数据见表 1。IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3300, 1681 (酯 C=O), 1653, (甙元 C=O), 1606, 1560, 1500, 1446。FAB-MSm/z: 617 ( $M^+ + H$ ), 303 (M-没食子酰半乳糖基 + H, 即甙元 + H), 171 (没食子酸 + 1)。 $^1H$ NMR (acetone- $d_6$ )  $\delta$ : 7.90, 7.67 (2H, m,  $C_2'$ -H,  $C_6'$ -H), 7.01 (2H, s, galloyl,  $C_2'''$ -H,  $C_6'''$ -H), 6.86 (1H, d, J=8Hz,  $C_5'$ -H), 6.51 (1H, d, J=2Hz,  $C_8$ -H), 6.27 (1H, d, J=2Hz,  $C_6$ -H), 5.25 (1H, d, J=7.5Hz,  $C_1''$ -H), 4.54~3.25 (糖质子 +  $H_2O$ )。  $^{13}C$ NMR 数据见表 2。

碱水解: 条件同晶 V, 可见到与没食子酸及槲皮素-3-O-半乳糖甙(即金丝桃甙)  $R_f$  值一致的斑点。

酸水解: 条件同晶 V, a) 可见到与没食子酸及槲皮素一致的斑点。b) 糖确定为半乳糖。

故晶 VI 鉴定为槲皮素-3-O-(6''-没食子酰基)- $\beta$ -D-半乳糖甙。

晶 VII: 为黄色针晶, mp 179~181°C。显色反应与晶 III 同。TLCR $_f$  值、UV、IR 与已知品芦丁一致。FAB-MSm/z: 611 ( $M^+ + H$ ), 465 (M-鼠李糖基 + H), 303 (M-鼠李糖基-葡萄糖基 + H, 即甙元 + H)。酸水解, 甙元鉴定为槲皮素, 糖液 PC 检查为葡萄糖和鼠李糖。故晶 VII 鉴定为芦丁。

晶 VIII: 为黄色针晶, mp 193~195°C, 并立即固化, 最后在 250°C 熔化分解。显色反应与晶 III 同。[ $\alpha$ ] $_D^{25}$  -25.5° (c, 0.63, 无水乙醇)。IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3380, 1780, 1730, 1662, 1610, 1570。以上数据与文献<sup>[9]</sup>槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸甙基本一致。UV 数据见表 1。FAB-MSm/z: 479 ( $M^+ + H$ ), 303 (M-葡萄糖醛酸基 + H, 即甙元 + H)。酸水解, 甙元鉴定为槲皮素, 糖液 PC 检查为葡萄糖醛酸。故晶 VIII 鉴定为槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖醛酸甙。

致谢: 贵阳中医学院吴家荣教授鉴定植物; 上海医药工业研究院代测 FAB-MS; 美国波士顿大学蔡萍代测  $^{13}C$ NMR; 四川大学分析测试中心代测 EI-MS; 华西医科大学药学院测试中心代测  $^1H$ NMR, IR, 华西医科大学制药厂分析室王灿代测旋光度。

### 参 考 文 献

- 1 吴家荣. 贵阳中医学院学报, 增刊(药学专集), 1985, 5
- 2 四川省卫生厅. 四川省中药材标准. 1987. 238
- 3 Collins F W, et al. Phytochemistry, 1975, 14, 1099
- 4 Harborne J B, et al. The flavonoids advances in research. London: Chapman and Hall, 1982, 64
- 5 李美蓉, 等. 华西药学杂志, 1986, 1(3): 1
- 6 Tanaka T, et al. Phytochemistry, 1983, 22, 2575
- 7 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 630
- 8 Funayama S, et al. Chem Pharm Bull, 1979, 27, 2865
- 9 Irwin A, et al. J Org Chem, 1963, 28, 1442

(1993-07-06 收稿)

# ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

## Studies on the Alkaloids of Shezushishan (*Huperzia serrata*)

Yuan Shanqin, Feng Rui, Gu Guoming

Four alkaloids were isolated from *Huperzia serrata* (Thunb.) Trev., The structures of these alkaloids were identified as des-N-methyl- $\beta$ -obscurine ( I ), lycopodine ( II ), lycodoline ( III ), and 6- $\alpha$ -hydroxy-lycopodine ( IV ) by means of spectral analysis ( UV, IR, NMR, MS ). Compounds I and IV were isolated for the first time in the species.

( Original article on page 115 )

## Studies on the Chemical Constituents of Hairyleaf

### *Taxillus* (*Taxillus nigrans*)

Li Liangqiong, Li Meirong, Yang Zhibiao, et al

From the leave of *Taxillus nigrans* Danser eight compounds were isolated. On the basis of physico-chemical properties and spectroscopic analysis, they were identified as ( + )-catechin ( I ), 7-O-galloyl ( + )-catechin ( II ), isoquercitrin ( III ), avicularin ( IV ), quercetin-3-O- ( 6'-galloyl )- $\beta$ -D-glucoside ( V ), quercetin-3-O- ( 6'-galloyl )- $\beta$ -D-galactoside ( VI ), rutin ( VII ), and quercetin-3-O- $\beta$ -D-glucuronide ( VIII ). All of them were found in this plant for the first time.

( Original article on page 118 )

## Studies on the Chemical Constituents of Austral

### *Akebia* (*Akebia trifoliata* var. *australis*)

Ma Shuangcheng, Chen Dechang, Zhao Shujie, et al

A triterpenoid glycoside was isolated from the seed of *Akebia trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd. by column chromatography. The structure was identified on the basis of IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR, FAB-MS, acidic hydrolysis and basic hydrolysis as 3-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl (1 $\rightarrow$ 2)- $\alpha$ -L arabinopyranosyl hedercagenin-28-O- $\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 6)- $\beta$ -D-glucopyranoside. This compound was obtained from this plant resources for the first time and named as saponin E.

( Original article on page 122 )

## Study on Quality Control of Fufanghuangbai Liquid

Xu Renliu, Dai Jing, Han Guiru

Fufanghuangbai Liquid is a compound prescription for topical use containing *fructus Forsythiae*, *Cortex phellodendri* and *Flos Lonicerae* as its main ingredients. A method for the identification of these ingredient by TLC was developed while the content of berberine hydrochloride in the prescription was determined with column chromatography and TLC scanning. The method can be used to control the quality of Fufanghuangbai Liquid.

( Original article on page 127 )

## Studies on the Quality of Traditional Chinese Medicinal Herbs Qianhu Growing in Gansu

Yang Jing, Song Pingshun, et al

A comparative study on the histological and morphological characteristics and the intrinsic quality of the roots of HuaBei Qianhu (*Peucedanum harrv-smithii*), Shaomao Bei