

枫香树皮中的环烯醚萜成分

中国药科大学(南京 210038) 姜志宏 周荣汉

日本长崎大学药学部

河野 功

枫香树皮为金缕梅科植物枫香 *Liquidambar formosans* Hance 的树皮,味辛,性平,用于治疗泄泻、痢疾、大风癩疮等症[1],其化学成分仅报道含鞣质。作者对其中的环烯醚萜甙进行了研究,从中分离并鉴定了4个环烯醚萜甙,即水晶兰甙(monotropein, I),水晶兰甙甲酯(monotropein methyl ester, II),6 α -羟基京尼平甙(6 α -hydroxygeniposide, III)和6 β -羟基京尼平甙(6 β -hydroxygeniposide, IV),后3个化合物为首次从枫香属植物中分得。

1 提取和分离

2.25kg的干燥枫香树皮粉碎后用80%乙醇冷浸,回收乙醇后的水溶液分别用乙醚、乙酸乙酯和水饱和正丁醇萃取。正丁醇部分经硅胶柱层析〔洗脱溶剂为:氯仿-甲醇-水(85:15:1)〕、Sephadex LH-20柱层析(洗脱溶剂为甲醇)和反相高压液相色谱〔流动相为甲醇-水(2:8)〕分离,分别得到4个环烯醚萜甙成分。

2 鉴定

化合物 I: 无色针晶,分子式 $C_{16}H_{22}O_{11}$, mp 161~163°C, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 234, IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3250, 2800~2500, 1675, 1645, 1615。经与标准品水晶兰甙进行 TLC 比较,其层析行为一致[2]。

化合物 II: 无色油状物,分子式 $C_{17}H_{24}O_{11}$, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 233, FAB-MS m/z : 404(M^+)。 1H NMR (CD_3OD , 400MHz) δ ppm: 2.70, (1H, dd, 8.8, 2.6, C_6-H), 3.2~3.3 (1H, m, C_5-H), 3.71 (1H, s, OMe), 4.65 (1H, d, 8.1, $C_{1'}-H$), 5.61 (1H, d, 2.9, C_1-H), 5.63 (1H, dd, 5.9, 1.8, C_7-H), 6.18 (1H, dd, 5.8, 2.8, C_6-H), 7.4 (1H, d, 1.5, C_8-H)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 400MHz) δ ppm: 95.4 (C_1), 152.6 (C_2), 111.0 (C_4), 39.2 (C_5), 137.7 (C_6), 134.0 (C_7), 86. (C_8), 45.7 (C_9), 68.5 (C_{10}), 169.2 (C_{11})

51.7 ($-OMe$), 100.1 ($C_{1'}$), 74.7 ($C_{2'}$), 78.3 ($C_{3'}$), 71.7 ($C_{4'}$), 78.0 ($C_{5'}$), 62.7 ($C_{6'}$)。以上数据与文献[3, 4]报道的水晶兰甙甲酯基本一致。

化合物 III: 无色油状物,分子式 $C_{17}H_{24}O_{11}$, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 238, FAB-MS m/z : 404(M^+)。 1H NMR (CD_3OD , 400MHz) δ ppm: 2.56 (1H, t, 8, C_6-H), 3.02 (1H, m, C_5-H), 3.74 (3H, s, $-OMe$), 4.20 (1H, d, 15.8, $C_{10a}-H$), 4.45 (1H, d, 15.4, $C_{10b}-H$), 4.71 (1H, d, 8.1, $C_{1'}-H$), 5.05 (1H, d, 8.8, C_1-H), 6.02 (1H, d, 1.9, C_7-H), 7.65 (1H, d, 1.5, C_8-H)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 400MHz) δ ppm: 101.6 (C_1), 155.4 (C_2), 108.8 (C_4), 42.7 (C_5), 75.5 (C_6), 129.9 (C_7), 151.5 (C_8), 45.9 (C_9), 61.7 (C_{10}), 169.5 (C_{11}), 51.8 ($-OMe$), 100.6 ($C_{1'}$), 75.0 ($C_{2'}$), 78.6 ($C_{3'}$), 71.7 ($C_{4'}$), 77.9 ($C_{5'}$), 62.9 ($C_{6'}$)。以上数据与文献[4~6]的6 α -羟基京尼平甙基本一致。

化合物 IV: 无色油状物,分子式 $C_{17}H_{24}O_{11}$, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 238, FAB-MS m/z : 404(M^+)。 1H NMR (CD_3OD , 400MHz) δ ppm: 3.0 (2H, m, $C_5, -H$), 3.75 (3H, s, $-OMe$), 4.18 (1H, d, 15.4, $C_{10a}-H$), 4.34 (1H, d, 15.4, $C_{10b}-H$), 4.67 (1H, d, 8.1, $C_{1'}-H$), 5.18 (1H, d, 6.2, C_1-H), 5.80 (1H, t, 1.5, C_7-H), 7.50 (1H, d, 1.5, C_8-H)。 ^{13}C NMR (CD_3OD , 400MHz) δ ppm: 98.4 (C_1), 153.9 (C_2), 110.9 (C_4), 47.2 (C_5), 82.4 (C_6), 130.2 (C_7), 147.6 (C_8), 45.7 (C_9), 61.1 (C_{10}), 170.4 (C_{11}), 52.1 ($-OMe$), 100.4 ($C_{1'}$), 74.8 ($C_{2'}$), 78.5 ($C_{3'}$), 71.6 ($C_{4'}$), 77.9 ($C_{5'}$), 62.7 ($C_{6'}$)。以上数据与文献[4, 6, 7]报道的6 β -羟基京尼平甙一致。

海洲蒿利胆成分的研究

山东省中医药研究所(济南 250014) 杨书斌 程立方

山东省各市、地商品茵陈的调查鉴定表明山东茵陈的植物来源之一为海洲蒿 *Artemisia haichowensis* Chang. [1]。海洲蒿与茵陈为同属不同种植物,是商品茵陈的混乱品种,在商品流通中作茵陈用。为考察其是否具有茵陈的功效,今观察了海洲蒿的利胆作用,结果表明,其水煎液的利胆作用优于茵陈蒿 [2]。海洲蒿化学成分国内外均未见报道。

1 提取与分离

干燥海洲蒿1kg,水煎提取,煎液浓缩,加乙醇使沉淀除杂质;减压回收乙醇,水溶液用氯仿萃取除去脂溶性成分。水溶液加醋酸铅使沉淀,沉淀悬浮水中,加稀硫酸至pH2,加等量乙醇,滤除硫酸铅,滤液加氢氧化钾至pH6,减压回收乙醇,加氢氧化钾使其总浓度为12%,充氮气后放置24h,加盐酸至pH2,用乙醚萃取,萃取液回收乙醚,得粗品3.2g。粗品用热无水氯仿除去脂溶性部分后,用水溶解,活性炭脱色,重结晶,得淡黄色结晶I。

参照从滨蒿中提取分离绿原酸的方法 [3],由海洲蒿水溶性部分分离出白色结晶I。

2 鉴定

I,为淡黄色斜方晶,mp 217 ~ 219°C (分解),是一种有机酸,对碱不稳定,酸性溶液颜色

加深,能还原氨性硝酸银。其UVλ_{max}^{MeOH}nm: 217, 234, 295, 322; IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3435 (-OH), 1651 (-C=O-), 1620, 1532, 1451 (苯环), 2363, 818 (-C=C-); MS m/z: 180 (M⁺), 163, 162, 135, 134, 107, 89。示为含羟基、烯基和羧基的苯化合物。上述光谱与Sadtler、Aldrich和EPH/NIH Mass Spectral Data Base中咖啡酸的光谱完全一致。¹³CNMR (CD₃OD溶剂的内标)δppm: 128.5 (C₁), 115.9 (C₂), 150.1 (C₃), 147.4 (C₄), 116. (C₅), 117.3 (C₆), 123.6 (C₇), 147.8 (C₈), 171.8 (C₉); DEPT135°证明无-CH₂-存在,证明I为咖啡酸。

II: 白色针状结晶, mp 207 ~ 209°C, 与标准品混合熔点不下降; UVλ_{max}^{MeOH}nm: 219, 2442 300, 329; IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3354 (-OH), 1687 (-C=O-), 1620, 1518, 1444 (苯环), 2363, 819 (-C=C-), 与Sadtler标准红外光谱中绿原酸的光谱一致,证明II为绿原酸。

3 海洲蒿中绿原酸的含量测定

用薄层扫描法测定了海洲蒿中II的含量 [4]。结果表明,II在海洲蒿中的含量为0.54%,为同期茵陈蒿的2.3倍。

参 考 文 献

- 1 吴履中. 药物分析杂志, 1983, 3(6): 340
- 2 张黎华, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(9): 560
- 3 胡润生, 等. 药学学报, 1965, 12(5): 289
- 4 张启伟, 等. 药学学报, 1989, 24(1): 43 (1993-10-23收稿)

参 考 文 献

- 1 吴征镒主编. 新华本草纲要. 第三册. 上海: 上海科技出版社, 1990. 61
 - 2 Inouye H, et al. Chem Pharm Bull, 1964, 12: 888
 - 3 Karikas G A, et al. Planta Med, 1987, 53: 223
 - 4 Chaudhuri R K, et al. Tetrahedron, 1980, 36: 2317
 - 5 Ishiguri K, et al. J Nat Prod, 1983, 46: 532
 - 6 Miyagoshi M, et al. Planta Med, 1987, 53: 462
 - 7 Inouye H, et al. Phytochem, 1974, 13: 221
- (1993-10-23收稿)