

毛茛属植物化学成分研究概况

第二军医大学药学院(上海200433) 郭学敏* 洪永福 周卓轮

摘要 毛茛属植物化学成分的国内外研究概况

毛茛属植物在我国分布非常广泛。据《中国植物志》所载,该属植物在我国有78种,而近年来的调查研究表明,生长于我国的该属植物种类远不止此数。该属植物在我国作为药用已有相当长的历史。早在《神农本草》中即记载有石龙芮*Ranunculus sceleratus*作为药用的说法。在后来的《本草纲目》中又收录了毛茛*R. japonicus*。《全国中草药汇编》所载6种作为药用,其中的禹毛茛*R. cantoniensis*、茴茴蒜*R. chinensis*、肉根毛茛*R. polii*、扬子毛茛*R. sieboldii*等在安徽、浙江等省的民间广泛用作草药。1990年版中国药典收录了猫爪草*R. ternatus*,用于治疗颈淋巴结结核等疾病,标志着毛茛属植物药用价值正式为人们所接受。

毛茛属植物一般具有小毒,有解清热解暑的功效,而该属植物在我国资源非常丰富,因而其药用价值很有开发的必要。目前为止,我国对该属植物的研究极少,而化学成分的研究更是少见。仅有广西中医药研究所姜达衡等^[1]从小毛茛的干燥根茎—猫爪草中分离出了豆甾醇、甘烷酸、肉豆蔻酸十八烷酯3种脂溶性成分。我们自1991年开始,对小毛茛进行了进一步的研究,并从其干燥根茎的95%乙醇提取物中,分离得到了8个单体化合物。

1 内酯类化合物

以原白头翁素为代表的一系列内酯类化合物广泛分布于毛茛属植物中。这类化合物由于其独特的生理活性和典型的生源合成途径,引起了众多研究者的极大兴趣。

这类化合物至目前为止已发现了7个。原白头翁素(protoanemonin)、白头翁素(anemonin)、ranunculin、isoranunculin、ranuncosideranunculose和ternatolide。在这些化合物的结构中均存在1个由5个碳原子组成的结构片段,该结构片段在全水解后(包括酯键的水解和醚键的水解),均可产生1个相当于 γ -酮基戊酸的结构。

对此类化合物的研究始于对毛茛属植物的毒性和抗微生物活性的研究。1934年Friederic^[2]首次在*R. acer*的地上部分发现了1种醚溶性物质,并发现其具有强大的抗微生物活性,次年又从毛茛毛茛*R. hirsutus*和鳞茎毛茛*R. bulbosus*中提得此物质,命名为原白头翁素,并用化学方法鉴定了其结构^[3]。由于原白头翁素强烈的生理活性,吸引人们以抗菌活性为指导,在众多的毛茛科植物中寻找原白头翁素等物质,并对其药理活性及化学合成等进行了深入的研究。在此间人们几乎在所有的毛茛属植物中均检测到了原白头翁素类物质的存在。金钟麟等^[4]亦于1983年以葡萄糖为原料合成了原白头翁素。原白头翁素的药理作用可概括为抗菌、抗病毒和抗癌三方面的活性。

毛茛科植物在形态学上的巨大差异,在被子植物中是很少见的。为此人们在对毛茛科植物形态学、血清学及核型研究的基础上,对其中的酚类、生物碱类和氰甙类物质进行了广泛的研究。其中毛茛属植物主要集中在对原白头翁素类物质的研究。1974年Suga等^[5]用元素标记方法证明原白头翁素的前体为 α -氧代戊二酸(α -ketoglutaric acid),并对其生源途径进行了深入的探讨^[6]。Bonora等^[7]的研究进一步表明,原白头翁素的形成可能与植物的防御过程有关,并于1987年首次用细胞培养的方法得到了原白头翁素^[8]。

*Address: Guo Xuemin, Pharmacy College, The Second Military Medical College, Shanghai

另外, Shibata^[9]还分离得到yangonin, 此化合物与以上所提到的内酯类化合物在结构上差异较大, 其化学式为: 4-methoxy-6-(p-methoxy-styryl)-2H-pyran-2-one。

2 黄酮类化合物

黄酮类化合物是在毛茛属植物化学分类学上另一类很有价值的化合物。Lebreton^[10]曾检查了包括毛茛属植物在内的44种毛茛科植物中的黄酮类化合物。并在此基础上探讨了黄酮类化合物与毛茛科植物分类学的关系。

截止目前为止, 人们已从大多数毛茛属植物中检测到黄酮类化合物的存在, 其多以C-甙的形式存在。已从毛茛属植物中发现的黄酮类化合物为牡荆素(vitexin)、肥皂草素(aponaretin)、新牡荆素(neovitexin)、荭草素(orientin)、异荭草素(homoorientin)、ranupin、棉花皮次甙(gossypitrin)、槲皮素、芦丁。

3 皂甙类

毛茛属植物中的皂甙类成分较简单。目前已从毛茛属植物中得到的皂甙其甙元均为齐墩果酸型三萜皂甙, 有常春藤皂甙元和齐墩果酸2种。

Pourrat等^[12]由无花果毛茛*R. ficaria*中分离得到了具抗风湿作用的齐墩果酸和常春藤皂甙元, 此后又先后从中分离得到了常春藤皂甙元-28-D-葡萄糖甙(hedragenin, 28-D-glucoside)和常春藤皂甙元鼠李糖糖甙(hedragenin rhamnoglucoside)^[13,14]。1984年Texier等^[15]用发酵法从*R. ficaria*中得到一新的皂甙, 并用化学降解和光谱分析方法确定了其结构为: 3-O-(α -arabinopyranosyl-1')28-O- [β -glucopyranosyl-1'' $\rightarrow$ 6''' (α -rhamnopyranosyl-1')2S-O-(β -glucopyranosyl-1''')] hedragenin (I), 见图。

4 生物碱

虽然作为毛茛科化学成分的一个特征, 生物碱类化合物在毛茛科植物中广泛存在。但毛茛属植物中生物碱类化合物却较简单。直至1990年才由Bonora等^[11]从塞尔维亚毛茛*R. serbicus*的根茎中分离得到了4种季铵类生物碱, 木兰花碱(magnoflorine)、非洲防己碱(columbamine)、小檗碱(berberine)、巴马亭(palmatine), 分别为原小檗碱型和阿朴酚型。从其它同属植物中亦检测到季铵生物碱的存在, 但未能分离得到单体。

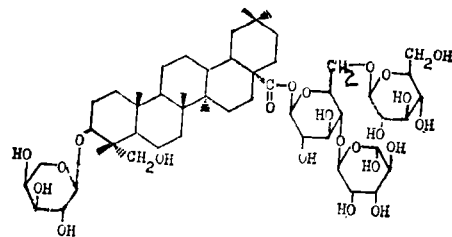


图 化合物 I 结构式

参 考 文 献

- 1 姜达衡, 等. 中国中药杂志, 1993, 18(9):550
- 2 Boas F. Ber Deut Botan Ges, 1934, 52:126
- 3 Boas F. J Chem Soc, 1935, 1145
- 4 金钟猷, 等. 高等学校化学学报, 1990, 11(5):539
- 5 Suga T, et al. Chem Lett, 1974(10):1201
- 6 Suga T, et al. Chem Lett, 1977(6):709
- 7 Bonora A, et al. Essenze Deriv Agrum, 1987, 51(1):74
- 8 Bonora A, et al. Biochem Physiol pflanz, 1989, 185(5-6):397
- 9 Shibata T, et al. Bull Chem Soc Jap, 1972, 45(3):930
- 10 Lebreton P. Planta Med Phytother, 1986, 20(4):275
- 11 Bonora A, et al. Phytochem, 1990, 29(7):2389
- 12 Pourrat H. Planta Med Phytother, 1969, 3(4):288
- 13 CA 1974, 81:136451c
- 14 CA 1983, 98:77995j
- 15 Texier O, et al. Phytochem, 1984, 23(12):2903

(1994-11-23收稿)