

此化合物与胡萝卜甙标准品混合熔点不下
降,IR 谱,TLC 均与胡萝卜甙^[3]一致。

参 考 文 献

1 中国科学院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定

手册. 北京: 科学出版社, 1981. 377, 641, 479

2 曹正中, 等. 中草药, 1993, 24(5): 234

3 姚建忠, 等. 药学报, 1994, 29(11): 845

(1995-08-14 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Glabrous Greenbrier (*Smilax glabra*)

Li Yiqing, Yi Yanghua, Tang Haifun, et al

Nine compounds were isolated from *Smilax glabra* Roxb. Eight of them were identified as quercetin (I), tufulingoside (II), succinic acid (IV), palmitic acid (V), stigmaterol-3-O- β -D-glucopyranoside (VI), sitosterol-3-O- β -D-glucopyranoside (VII) and a mixture of stigmaterol (VIII) and β -sitosterol (IX) by chemical and spectral analysis. II was a new compound, its chemical structure was 5,7-dihydroxyl-chromone-3- α -L-rhamnopyranoside, named tufulingoside. VI and VIII were found from this plant for the first time. Compound I will be reported separately in a forthcoming article.

毛脉酸模中两个化合物的结构研究

黑龙江中医药大学中药系(哈尔滨 150040) 王振月* 蔡学勤** 康毅华 魏 峰***

摘 要 从毛脉酸模 *Rumex gmelini* 根部的甲醇提取物中分得 5 个化合物, 运用化学方法及光谱 (¹H, ¹³CNMR, C-H Cosy, DEPT 和选择性远程 DEPT) 解析, 鉴定其中 2 个化合物的结构分别为白藜芦醇(I), 白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖甙(II)。另外 3 个化合物是: 胡萝卜甙, 蔗糖, 对羟基桂皮酸。化合物 I 和 II 在毛脉酸模根中首次发现。

关键词 毛脉酸模 白藜芦醇 白藜芦醇-3-O- β -D-葡萄糖甙

毛脉酸模 *Rumex gmelini* Turcz. 是蓼科酸模属植物, 民间药用根, 对淋病、上呼吸道感染、癣病和疮毒有确切疗效^[1]。该植物广泛分布于黑龙江省大小兴安岭及张广才岭东部山区, 资源十分丰富^[2]。作者从毛脉酸模根部的甲醇提取物中分离到 5 个化合物, 本文仅报道化合物 I 和 II 的结构。

I 为土黄色粉末, IR 显示有苯环结构, IR(KBr)cm⁻¹: 1608, 1587, 1511, 1462, 1443。¹³CNMR 谱显示有 10 个碳信号(δ 158.55, 157.26, 139.34, 128.12, 128.12, 127.93, 125.69, 115.59, 104.37, 101.82ppm), 都是

不饱和碳。DEPT 谱显示 δ 158.55, 157.26, 139.34, 128.12ppm 是季碳信号, 其中 δ 158.55, 157.26ppm 是连有 OH 的季碳信号, 其它 6 个碳是 CH 信号。另外, δ 158.55ppm 的峰高是 δ 157.26ppm 峰高的 2 倍, 说明 δ 158.55ppm 是 2 个连有 OH 的季碳重叠峰, δ 127.93, 115.59, 104.37ppm 的峰高是其它 CH 碳峰高的 2 倍, 说明它们都是 2 个碳的重叠峰。8 个碳每 2 个碳相互重叠, 说明分子中有对称结构。FAB-MS 显示其分子量为 228, 所以碳的个数是 14, 氧的个数是 3, 氢的个数是 12。在 ¹HNMR 谱中, δ 9.54 和 9.19ppm 是酚

* Address: Wang Zhenyue, Department of Chinese Materia Medica, Heilongjiang College of Traditional Chinese Medicine, Haerbin

** 齐齐哈尔市药检所 *** 中国中医研究院中药研究所

羟基,积分值显示 $\delta 9.19\text{ppm}$ 的峰是 $\delta 9.54\text{ppm}$ 峰的 2 倍,说明有 3 个酚羟基。 $\delta 6.81$ 和 6.93ppm 是双键上的氢,相互偶合分别裂分成双峰, $J=16.40\text{Hz}$,两个氢是反式。 $\delta 6.12, 6.40, 6.75, 7.39\text{ppm}$ 是苯环上的氢,积分值显示 $\delta 6.12\text{ppm}$ 是 1 个氢,另外 3 个峰都是两个氢重在一起,所以应有 7 个芳氢,基本骨架应该是两个苯环之间由乙烯基连接,苯环处于反式。 $\delta 7.39$ 和 6.75ppm 两个峰之间偶合, $J=8.56\text{Hz}$,是邻偶,由于对称结构,酚羟基位于对位。 $\delta 6.12$ 和 6.40ppm 两个峰之间偶合, $J=1.90\text{Hz}$,是间偶,由于 $\delta 6.40\text{ppm}$ 峰是 2 个氢,故两个酚羟基间位取代。化合物 I 的结构见图。

C-H COSY 谱显示, $\delta 6.12\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 101.82\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.40\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 104.37\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.75\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 115.59\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 7.39\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 127.93\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.81\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 125.69\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.93\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 128.12\text{ppm}$ 的碳相关。

为了提供直接的证据确证化合物结构及归属碳谱和氢谱信号,进行了选择性远程 DEPT 谱试验^[3]。照射 $\delta 6.12\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 158.55\text{ppm}$ 碳信号;照射 $\delta 6.40\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 158.55, 125.69, 104.37\text{ppm}$ 碳信号, $\delta 104.37\text{ppm}$ 是对称碳的信号;照射 $\delta 6.75\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 157.26, 128.12, 127.95, 115.59, 104.37\text{ppm}$ 碳信号, $\delta 115.59\text{ppm}$ 是对称碳的信号,由于 $\delta 6.75\text{ppm}$ 和 $\delta 6.81\text{ppm}$ 相距比较近,照射时相互有干扰,故出现了 $\delta 128.12, 104.37\text{ppm}$ 碳信号;照射 $\delta 6.81\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 157.26, 139.34, 128.12, 104.37\text{ppm}$ 的碳信号, $\delta 157.26\text{ppm}$ 是干扰 $\delta 6.75\text{ppm}$ 的氢而产生的碳信号;照射 $\delta 6.93\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 139.34, 128.12, 127.93, 125.69\text{ppm}$ 碳信号,照射氢时,和氢直接相连的碳不产生信号,所以 $\delta 128.12\text{ppm}$ 是间位二酚羟基苯环的季碳;照射 $\delta 7.39\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 157.26, 128.12, 127.93\text{ppm}$ 碳信

号, $\delta 127.93\text{ppm}$ 是对称碳的信号。

I 为黄色球形结晶,I 和 I 的 IR 光谱近似,主要峰有:IR(KBr) cm^{-1} : 3508, 3301, 2975, 2923, 2882, 1609, 1588, 1514, 1454, 有苯环结构。 ^{13}C NMR 谱显示有 1 个糖端基碳信号 $\delta 100.68\text{ppm}$,说明有 1 个糖。对比 I 和 I 的 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱,发现 I 比 I 多 1 个糖的信号,其它部分非常近似,说明化合物 I 是化合物 I 的单糖甙。N-FAB-MS(m/z): 389($M^+ - H$), 227($M^+ - H - \text{Glu}$),也证实了以上的推测。I 的酸水解液经 TLC,检出有葡萄糖(Glu)和化合物 I。

C-H COSY 谱显示, $\delta 6.33\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 102.77\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.56\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 107.19\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.72\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 104.78\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.76\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 115.54\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 6.87\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 125.23\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 7.03\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 128.56\text{ppm}$ 的碳相关, $\delta 7.39\text{ppm}$ 的氢和 $\delta 127.95\text{ppm}$ 的碳相关。

选择性远程 DEPT 谱显示,照射葡萄糖的端基氢 $\delta 4.80\text{ppm}$,产生 $\delta 158.89\text{ppm}$ 碳信号,照射 $\delta 6.56\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 158.36\text{ppm}$ 碳信号,照射 $\delta 6.33\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 158.89$ 和 158.36ppm 两个碳信号,照射 $\delta 7.39\text{ppm}$ 的氢,产生 $\delta 157.31\text{ppm}$ 碳信号。化合物 I 的结构见图。

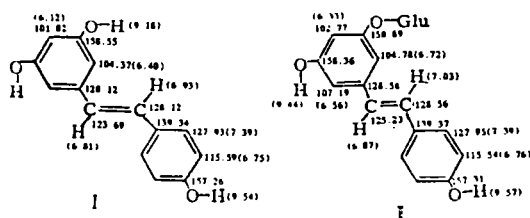


图 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器和试剂

熔点用 XT-4 型显微熔点测定仪,温度未校正。NMR 谱用 JNM-GX400 型核磁共

振仪, TMS 为内标。FAB-MS 用 JEOL DX-300 型质谱仪。柱色谱和薄层色谱硅胶用青岛海洋化工厂生产的硅胶 H 和硅胶 G。色谱用溶剂系统: (1) CHCl_3 -MeOH- H_2O (45 : 10 : 2); (2) CHCl_3 -MeOH- H_2O (30 : 10 : 1.5)。显色用 10% H_2SO_4 乙醇液喷雾, 于 110℃ 加热 10min。

2 提取和分离

取毛脉酸模根 150g 用 MeOH 回流提取 2 次, 每次 2h, 过滤, 合并提取液; 回收 MeOH 至干, 得干膏 64g。用水饱和 n-BuOH 加热溶解 64g 干膏, 滤除不溶物, 回收 n-BuOH 得干膏 10.65g; 再用 n-BuOH 加热溶解 10.65g 干膏, 滤除不溶物, 回收 n-BuOH 得干膏 9.23g。将 9.23g 干膏进行硅胶柱色谱, 用 CHCl_3 -MeOH (10 : 2, 10 : 4, 10 : 5, 10 : 6, 10 : 7, 10 : 8) 梯度洗脱, 根据 TLC 改变溶剂比例, 分部收集, 每份 100ml, 合并第 102~121 份, 第 187~210 份。将第 102~121 份进行硅胶柱色谱, 先用溶剂系统 (1) 洗脱, 再用溶剂系统 (2) 洗脱, 分部收集, 每份 50ml, 合并第 78~99 份, 第 152~160 份。从第 78~99 份中得化合物 I、对羟基桂皮酸, 从第 152~160 份中得到化合物 III、胡萝卜甙、蔗糖。

3 鉴定

化合物 I: 土黄色粉末, mp 253~255℃, 溶于 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, DMSO, 不溶于 MeOH。元素分析分子式 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ 计算值%: C 73.68, H 5.

26, 实测值%: C 73.71, H 5.34。FAB-MS 测得分子量为 228。IR (KBr) cm^{-1} : 1608, 1587, 1511, 1462, 1443, 1384, 1326, 1242, 1149, 833, 675。N-FAB-MS (m/z): 227 ($\text{M}^+ - \text{H}$)。 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱数据见结构图。

化合物 II: 黄色球形结晶, mp 229~231℃, 溶于 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, DMSO, 不溶于 MeOH。元素分析分子式 $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$ 计算值%: C 61.54, H 5.64, 实测值%: C 61.54, H 5.58。FAB-MS 测得分子量为 390。IR (KBr) cm^{-1} : 3508, 3301, 2975, 2923, 2882, 1609, 1588, 1514, 1454, 1350, 1321, 1276, 1173, 1075, 1017, 962, 842, 662。N-FAB-MS (m/z): 389 ($\text{M}^+ - \text{H}$), 227 ($\text{M}^+ - \text{H} - \text{Glu}$)。 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱数据见结构图。

酸水解取样品 10mg, 加 10% H_2SO_4 5ml, 于沸水浴中加热 4h, 冷却, 放置。

糖的鉴定用硅胶 GTLC, 酸水解液点样, Glu 做对照品, 用 CHCl_3 -MeOH- H_2O (65 : 35 : 8) 展开, 10% H_2SO_4 乙醇液喷雾, 于 110℃ 加热 10min 显色, Glu 显黑色, R_f 值 0.32。

参考文献

- 1 吉林省中医中药研究所, 等. 长白山植物药志. 长春: 吉林人民出版社, 1982. 299
- 2 刘慎谔, 等. 东北草本植物志, 第二卷. 北京: 科学出版社, 1959. 24
- 3 缪振春, 等. 药学报. 1992, 27: 107

(1995-12-13 收稿)

《中国本草彩色图鉴》“常用中药篇”邮购启事

《中国本草彩色图鉴》一书是由原卫生部长钱信忠组织国内一流的药学专家楼之岑、肖培根、徐国钧、谢宗万、吴征镒等百余位专家编写、审定的大型药学、生物学工具书。该书是国家“八五”、“九五”规划的重点图书, 由人民卫生出版社出版发行。全书分常用“中药篇”、“草药篇”、“民族药篇”和“其他篇”, 共 12 卷, 收载药物 5000 种。此次出版的“常用中药篇”共分上、中、下三卷, 此三卷均收载临床常用的中药 555 种, 内容涉及原动、植物、矿物中药 722 种, 180 万字, 彩图 722 幅。每种中药的文字部分包括来源, 原动(植)物名称, 生境分布、采制、化学成分、药理作用、性味功能, 主治、用量用法及适合国际学术交流的英文摘要等详细内容, 其中化学成分、药理作用等部分的内容更为新颖, 基本反映出国内外的最新成果。同时在每味中药的文末配有 1 至数幅形态逼真, 并能突出鉴别要点, 具有鉴别参考价值的大 16 开精美彩色插图。本书是由国内高水平的美术专家绘制中药动、植、矿物形态彩色图, 铜版纸印刷, 精装本, 200 万字, 1996 年 10 月由人民卫生出版社出版发行, 邮购价 1092.50 元。欲购书者请将书款汇至天津市和平区成都道 131 号, 天津市中西医结合卫生书店齐军收。电话 (022) 3391025 邮编: 300050 开户行: 天津市银杉城市信用社 户名: 天津市中西医结合卫生书店 帐号: 5760002051476