

菟丝子化学成分的研究[△]

中国科学院上海药物研究所(200031)

王 展 何直昇*

摘 要 从菟丝子 *Cuscuta chinensis* L. 中分得 10 个化合物,分别鉴定为新芝麻脂素(neo-sesamin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、山柰酚-3-O-β-D 吡喃葡萄糖苷(kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside, III)、4',4,6-三羟基橙酮(IV)、槲皮素(V)、金丝桃苷(hyperoside, VI)、软脂酸(palmitic acid, VII)、硬脂酸(stearic acid, VIII)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IX)和胡萝卜苷(daucosterol, X)。其中 I 为新化合物,II 和 IV 为首次从该植物中分得。

关键词 菟丝子 木脂体 黄酮

菟丝子 *Cuscuta chinensis* Lam. 属旋花科,为寄生植物,主产于辽宁、吉林、河北、河南、山东、山西等地^[1]。菟丝子性味甘苦,平,具有补肝肾、明目、安胎、强心之功效^[2]。作为对常用中药化学成分的阐述,我们对其进行较为系统的研究,现报道其中 10 个化合物的提取分离和结构鉴定。

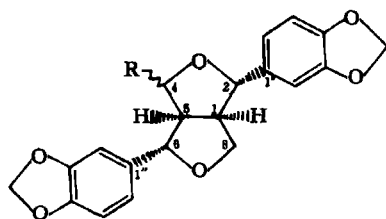
化合物 I 为无色针状结晶,IR 表明存在羟基($3\ 372\text{ cm}^{-1}$),并有苯环的特征吸收($1\ 606, 1\ 492, 1\ 445\text{ cm}^{-1}$)。EI-MS 显示 $[M^+]$ 峰在 370,结合元素分析数据(C% 64.56, H%4.82),得到其分子式为 $C_{20}H_{18}O_7$ 。其¹HNMR 显示存在两组呈 ABX 偶合系统的芳香质子信号($\delta 6.6\sim 7.2, m, 6\text{ H}$),两个亚甲基单峰信号($\delta 6.01, 5.99$)。¹³CNMR 表明有 20 个碳信号,DEPT 谱显示其中特征的有两个亚甲基信号($\delta 101.90\times 2$),两组三取代的苯环信号 [$\delta 148.69(C), 147.74(C), 137.54(C), 120.03(CH), 108.46(CH), 107.04(CH), 148.86(C), 147.91(C), 138.57(C), 120.45(CH), 108.81(CH), 107.76(CH)$],再结合质谱的特征碎片峰($m/z\ 220, 191, 164, 161, 149, 135, 121$),确定该化合物属 sesamin 类型木脂体^[3]。通过比较(表 1,

2)发现, I 的¹HNMR 和¹³CNMR 数据与 Anjaneyulu 等人从植物 *Gmelina arborea* 中分得的芝麻脂素(sesamin),4-羟基芝麻脂素(4-hydroxysesamin)^[4]结构(图 1)十分相似。尤其与 4-hydroxysesamin 极其相似,不同的在于 4 位的氢质子,前者为单峰,后者则呈多重峰。在它们的立体构型中可观察到:当 4 位的羟基处于 β 位,与 5 位的质子处于反式时,4 位的氢质子与 1 位的氢质子之间存在 W 型的远程偶合,同时 4 位氢又与 5 位氢顺式偶合,从而使 4 位的氢质子显示多重峰;反之,当 4 位的羟基处于 α 位,与 5 位的质子处于顺式时,4 位 β-H 与 5 位 α-H 之间的两面角近于 90°,因而这两个氢质子之间偶合常数近于零,显示出单峰。由上面分析可知,化合物 I 的 4 位羟基于 5 位氢质子为顺式,为 α-羟基;而 4-hydroxysesamin 则相反,为 β-羟基(Anjaneyulu 等人当时对 4-hydroxysesamin 的 4 位羟基构型没有确定)。由此确定了 I 的结构(图 2),命名为新芝麻脂素(neo-sesamin)。

此外,分得化合物 II~VI 的数据与文献对照完全一致。化合物 VII~X 通过 IR 光谱及 TLC 与标准品对照得以证实。

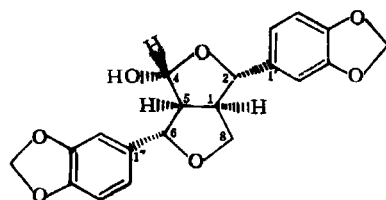
* Address: He Zhisheng, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

△本课题为国家自然科学基金资助项目



1 R = H, sesamin
2 R = OH, 4 - hydroxy sesamin

图 1 芝麻脂素和 4-羟基芝麻脂素的化学结构式



(I) neo - sesamin

图 2 新芝麻脂素的化学结构式

1 仪器和材料

Buchi-510 熔点测定仪(温度计未校正), Jacso, Dip-18 旋光测定仪, Shimadzu UV-260 型紫外光谱仪, Perkin Elmer 599B 型红外光谱仪, Bruker AM-400, AM-300 型核磁共振仪, MA711 型质谱仪。

实验材料购自上海市药材公司, 由本所黄秀兰副教授鉴定。

2 提取和分离

将菟丝子 10 kg 粉碎, 先用石油醚脱脂 3 次。药渣以 95% 的乙醇提取, 含水醇提物依次用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取。其中, 氯仿和乙酸乙酯部位经多次硅胶柱层析, Sephadex LH-20 柱层析, 得到化合物 I ~ X。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 157 °C ~ 158 °C, $[\alpha]_D^{20} = +26.57$ (c, 0.43, EtOH), 分子式 $C_{20}H_{18}O_7$, 元素分析: 计算值: C % 64.86, H % 4.86; 实测值: C % 64.56, H % 4.82, EI-MS (m/z): 370 $[M]^+$, 352, 220, 202, 201, 191, 176, 164, 161, 159, 151, 149 (100), 135, 121, $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 372, 1 606, 1 492, 1 445, 1 249, 1 036, 934, 1H NMR 见表 1, ^{13}C NMR 见表 2。

表 1 1H NMR 光谱数据

Proton NO.	sesamin (CDCl ₃)	4-hydroxy sesamin (CDCl ₃)	neo-sesamin (I) (CDCl ₃)
1	3.05 m	3.16 m	3.12 m
2	4.71 d(4.5)	4.89 d(6.0)	4.89 d(6.6)
4 α	3.86 dd(4.0, 9.0)	5.50 m	
4 β	4.23 dd(7.0, 9.0)		5.57 s
5	3.05 m	2.88 m	2.84 m
6	4.71 d(4.5)	4.77 d(6.0)	4.83 d'(6.6)
8 α	3.86 dd(4.0, 9.0)	3.95 dd(2.0, 9.0)	4.02 dd(2.3, 8.9)
8 β	4.23 dd(7.0, 9.0)	4.18 dd(6.0, 9.0)	4.23 dd(5.8, 8.9)
O-CH ₂ -O	5.93 s	5.89 s	6.01 s
O-CH ₂ -O	5.93 s	5.89 s	5.99 s
Aom	6.7~6.9 m	6.6~7.1 m	6.6~7.2 m

表 2 ^{13}C NMR 谱数据

carbon NO.	sesamin (CDCl ₃)	4-hydroxy sesamin (CDCl ₃)	neo-sesamin (I) (CDCl ₃)
1	54.24	53.16	54.78
2	85.61	88.14	87.85
4	71.55	101.71	102.34
5	54.24	62.14	54.78
6	85.61	83.30	84.12
8	71.55	72.26	72.71
1', 1''	134.93	135.42	137.54
	134.93	136.09	138.57
3', 3''	146.86	147.25	147.74
	146.86	147.32	147.91
4', 4''	147.74	148.08	148.69
	147.74	148.08	148.86
2', 2''	106.32	106.29	107.04
	106.32	107.07	107.76
5', 5''	107.96	108.08	108.46
	107.96	108.25	108.81
6', 6''	119.13	119.23	120.03
	119.13	120.04	120.45
O-CH ₂ -O	100.89	101.11	101.90
O-CH ₂ -O	100.89	101.11	101.90

化合物 II: 黄色粉末, mp 275 °C ~ 277 °C, 分子式 $C_{15}H_{10}O_6$, $UV\lambda_{\max}$ (MeOH): 365 nm, 265 nm, 1H NMR (CD₃COCD₃): δ ppm 6.26 (1 H, d, J = 2.0 Hz, C₆-H), 6.25 (1 H, d, J = 2.0 Hz, C₈-H), 7.04 (2 H, d, J = 7.7 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.15 (2 H, dd, J = 7.7, 1.9 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H)。以上光谱数据与文献^[5,6]报道一致, 鉴定为 kaempferol。

化合物 III: 黄色固体, mp 192 °C ~ 194 °C, 分子式 $C_{21}H_{20}O_{11}$, $UV\lambda_{\max}$ (MeOH): 352 nm, 265 nm, $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 400, 1 606, 1 508, 1 450, 1 080, 1H NMR (DMSO-d₆): δ ppm 3.10 ~ 5.37 (6 H, m, 糖上的质子), 5.46 (1

H, d, J = 7.4 Hz, C_{1''}-H), 6.23 (1 H, d, J = 2.1 Hz, C₆-H), 6.45 (1 H, d, J = 2.1 Hz, C₈-H), 6.84 (2 H, dd, J = 8.9, 2.0 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.40 (2 H, dd, J = 8.9, 2.0 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H), 10.20 (1 H, s, C_{4'}-OH), 10.89 (1 H, s, C₇-OH), 12.62 (1 H, s, C₅-OH)。以上光谱数据与文献^[7~9]一致, 鉴定为 kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside。

化合物 IV: 黄色粉末, mp 270 °C ~ 274 °C, 分子式 C₁₅H₁₀O₅, UVλ_{max} (MeOH): 375 nm, 255 nm, ¹H NMR (DMSO-d₆): δ ppm 6.20 (1 H, brs, C₅-H), 6.44 (1 H, brs, C₇-H), 6.94 (2 H, d, J = 8.4 Hz, C_{3'}-H, C_{5'}-H), 8.04 (2 H, d, J = 8.4 Hz, C_{2'}-H, C_{6'}-H), 9.40 (1 H, s, C_{4'}-OH), 10.12 (1 H, s, C_{6'}-OH), 12.48 (1 H, s, C₄-OH)。以上光谱数据与文献^[5]一致, 鉴定为 4', 4, 6-trihydroxyaurone。

化合物 V: 黄色粉末, mp 192 °C ~ 194 °C, 分子式 C₁₅H₁₀O₇, 其 UV, ¹H, ¹³C NMR 光

谱数据与文献^[7]报道完全一致, 故鉴定为 quercetin。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 224 °C ~ 225 °C, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₂, 其 UV, IR, ¹H, ¹³C NMR 光谱数据与文献^[7]报道完全一致, 故鉴定为 hyperoside。

参考文献

- 1 江苏省植物研究所. 江苏植物志. 南京: 江苏人民出版社, 1986: 659
- 2 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1986: 2005
- 3 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987: 824
- 4 Anjaneyulu A S R, *et al.* Tetrahedron, 1977; 33: 133
- 5 中科院上海药物研究所. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981: 88, 230, 639, 688
- 6 Jian M K, *et al.* Indian J Chem, 1963; 1: 499
- 7 金 晓, 等. 中国中药杂志, 1992; 17: 292
- 8 Subramanian S S, *et al.* Indian J Chem, 1963; 1: 501
- 9 Ruben G M, *et al.* Biochem Syst Ecol, 1995; 23: 571

(1997-10-05 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of the Seed of Chinese Dodder (*Cuscuta chinensis*)

Wang Zhan and He Zhisheng (Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200031)

Abstract Ten compounds, neo-sesamin (I), kaempferol (II), kaempferol-3-O-β-D-glucopyranoside (III), 4', 4, 6-trihydroxyaurone (IV), quercetin (V), hyperoside (VI), palmitic acid (VII), stearic acid (VIII), β-sitosterol (IX) and daucosterol (X), were isolated from the seed of *Cuscuta chinensis* Lam. Their structures were established by chemical and spectral methods. Among them, I was a new compound, while II and IV were obtained from the plant for the first time.

Key words *Cuscuta chinensis* Lam. neo-sesamin

“第四届全国中药鉴定学术讨论会”在吉林敦化召开

由中国中医药学会中药鉴定分会主持、吉林省中医中药研究院主办的“第四届全国中药鉴定学术讨论会”在吉林敖东药业集团股份有限公司的大力支持下, 于 1998 年 7 月 31 日至 8 月 3 日在吉林省敦化市召开。

开幕式上专业委员会领导胡世林研究员作了重要讲话, 并指出此次会议在论文质量和数量上较以往各次都有所提高。中国中医研究院副院长、吉林省中医中药研究院院长、吉林敖东药业集团董事长、中国中医药学会办公室主任等分别在会上讲了话。80 多位代表来自河北、河南、湖北、湖南、山东、山西、四川、吉林、北京、天津、上海、重庆等省市。大会报告论文 23 篇, 重点反映了近几年来 DNA 指纹图谱、测序技术在中药鉴定研究中取得的新进展。专业委员会的委员们还对下一届学术会召开的有关问题(开国际会或国内会、内容、地点等)进行了酝酿。

晏振富